

明 細 書

光導波路形成用硬化性樹脂組成物、光導波路形成用硬化性ドライフィルム、樹脂硬化物及び光導波路

技術分野

[0001] 本発明は、光導波路形成用硬化性樹脂組成物、光導波路形成用硬化性ドライフィルム、樹脂硬化物及び光導波路に関する。

背景技術

[0002] 近年、光通信システム、コンピュータ等における情報処理の大容量化および高速化の要求に答え得る光の伝送媒体として、光導波路が注目されている。

[0003] このような光導波路としては、石英系導波路が代表的であるが、特殊な製造装置が必要である、製造時間が長くなるなどの問題があった。

[0004] このような石英系導波路に換えて、上記問題がない有機高分子系光導波路が、開発されている。これは、セラミックス、硝子、ガラスエポキシなどの補強材を含浸した樹脂などの硬質材料の基材表面に、光導波路用樹脂組成物をスピンドーターを使用して被膜形成し、次いで硬化処理を行ったものである。

[0005] このような有機高分子系光導波路用樹脂組成物を用いて光導波路を形成する場合、光導波路の形成に用いる光導波路用樹脂組成物と上記基材等との熱膨張係数が異なるため、熱処理を施した場合に、熱膨張係数の大きい有機高分子系光導波路にクラックが発生したり、光導波路と基材との間で剥離が発生したりして、伝送損失が生じる。特開2002-277664号は、この光導波路用樹脂組成物の熱膨張を改良するために、無機粒子を配合した光導波路用樹脂組成物を開示している。

[0006] しかしながら、該光導波路用樹脂組成物を用いて光導波路を形成した場合、無機粒子と有機高分子材料との接合性が悪いために、得られる光導波路の機械的強度が充分でなく、しかも該組成物をドライフィルムに適用できないので、用途が制限されるという問題もあった。更に、無機粒子が光を散乱させるので透明な光導波路が形成できないという問題や、有機高分子材料自体の耐熱性が充分でないという問題もあった。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明の課題は、無機粒子などを使用することなく、耐熱性、機械的強度、透明性に優れ、低熱膨張、低伝送損失などの光導波路形成に必要な特性を備えた樹脂硬化物を形成できる光導波路形成用硬化性樹脂組成物及び光導波路形成用硬化性ドライフィルムを提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明は、下記に示すとおりの光導波路形成用硬化性樹脂組成物、光導波路形成用硬化性ドライフィルム、樹脂硬化物及び光導波路を提供するものである。
- [0009] 1. 1分子中に平均1個以上の加水分解性シリル基と平均1個以上のエポキシ基とを有する加水分解性シリル基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)、及びエポキシ基と反応しうる官能基を1分子中に平均1個以上有する樹脂(B)を含有してなる光導波路形成用硬化性樹脂組成物。
- [0010] 2. 加水分解性シリル基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)が、水酸基含有エポキシ樹脂と加水分解性シラン化合物及び／又はその縮合物との反応生成物である上記項1に記載の光導波路形成用硬化性樹脂組成物。
- [0011] 3. 樹脂(B)が、カルボキシル基含有樹脂である上記項1に記載の光導波路形成用硬化性樹脂組成物。
- [0012] 4. 上記項1に記載の光導波路形成用硬化性樹脂組成物を基材に塗布した後に、加水分解性シリル基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)中の加水分解性シリル基が加水分解反応及び縮合反応により高分子化しうる温度で第1段加熱を行い、次いで樹脂(A)中のエポキシ基と樹脂(B)中の官能基とが反応しうる温度で第2段加熱を行って得られることを特徴とする光導波路を形成するための樹脂硬化物。
- [0013] 5. 1分子中に平均1個以上の加水分解性シリル基と平均1個以上のエポキシ基とを有する加水分解性シリル基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)、及びエポキシ基と反応しうる官能基を1分子中に平均1個以上有する樹脂(B)を含有してなる光導波路形成用硬化性樹脂組成物によって形成される光導波路形成用硬化性ドライフィルム。

- [0014] 6. フィルムの軟化温度が 0°C ～ 300°C である上記項5に記載の光導波路形成用硬化性ドライフィルム。
- [0015] 7. 上記項5に記載の光導波路形成用硬化性ドライフィルムを基材に貼付した後に、加水分解性シリル基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)中の加水分解性シリル基が加水分解反応及び縮合反応により高分子化しうる温度で第1段加熱を行い、次いで樹脂(A)中のエポキシ基と樹脂(B)中の官能基とが反応しうる温度で第2段加熱を行って得られることを特徴とする光導波路を形成するための樹脂硬化物。
- [0016] 8. 下部クラッド層(I)、コア部(II)及び上部クラッド層(III)で構成される光導波路であって、これらの構成要素のうちの少なくとも1つが上記項1に記載の光導波路形成用硬化性樹脂組成物で形成されてなる光導波路。
- [0017] 9. 下部クラッド層(I)及び上部クラッド層(III)のより屈折率の高い層とコア部(II)との比屈折率差が0.1%以上である上記項8に記載の光導波路。
- [0018] 10. 下部クラッド層(I)、コア部(II)及び上部クラッド層(III)で構成される光導波路であって、これらの構成要素のうちの少なくとも1つが上記項5に記載の光導波路形成用硬化性ドライフィルムで形成されてなる光導波路。
- [0019] 11. 下部クラッド層(I)及び上部クラッド層(III)のより屈折率の高い層とコア部(II)との比屈折率差が0.1%以上である上記項10に記載の光導波路。
- [0020] 12. 下部クラッド層(I)、コア部(II)及び上部クラッド層(III)で構成される光導波路であって、これらの構成要素のうちの少なくとも1つが上記項4に記載の樹脂硬化物で形成されてなる光導波路。
- [0021] 13. 下部クラッド層(I)及び上部クラッド層(III)のより屈折率の高い層とコア部(II)との比屈折率差が0.1%以上である上記項12に記載の光導波路。
- [0022] 14. 下部クラッド層(I)、コア部(II)及び上部クラッド層(III)で構成される光導波路であって、これらの構成要素のうちの少なくとも1つが上記項7に記載の樹脂硬化物で形成されてなる光導波路。
- [0023] 15. 下部クラッド層(I)及び上部クラッド層(III)のより屈折率の高い層とコア部(II)との比屈折率差が0.1%以上である上記項14に記載の光導波路。
- [0024] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0025] 本発明の光導波路形成用硬化性樹脂組成物は、1分子中に平均1個以上の加水分解性シリル基と平均1個以上のエポキシ基とを有する加水分解性シリル基含有シラン変性エポキシ樹脂(A) (以下、単に樹脂(A)と略すことがある。)、及びエポキシ基と反応しうる官能基を1分子中に平均1個以上有する樹脂(B) (以下、単に樹脂(B)と略すことがある。)を含有してなる。

[0026] 加水分解性シリル基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)

樹脂(A)の数平均分子量は、600〜200000であるのが好ましく、700〜10000であるのがより好ましい。樹脂(A)は、加水分解性シリル基を、1分子中に平均1個以上有し、好ましくは1分子中に平均2個以上有し、エポキシ基を、1分子中に平均1個以上有し、好ましくは1分子中に平均2個以上有する。数平均分子量が600未満であると、耐熱性、加工性などが劣り、200000を超えると、透明性、貼付けや塗装などの作業性が劣る。加水分解性シリル基が1分子中に平均1個未満になると、耐熱性が劣る。エポキシ基が1分子中に平均1個未満になると、耐熱性、加工性などが劣る。

[0027] 樹脂(A)は、例えば、水酸基含有エポキシ樹脂と加水分解性シラン化合物及び／又はその縮合物とを反応させることにより製造できる。

[0028] 水酸基含有エポキシ樹脂

水酸基含有エポキシ樹脂は、加水分解性シラン化合物及び／又はその縮合物と縮合反応しうる水酸基を含有するエポキシ樹脂であれば、特に限定されないが、ビスフェノール化合物とエピクロルヒドリン、 β -メチルエピクロルヒドリン等のハロエポキシドとの反応により得られたビスフェノール型エポキシ樹脂が、機械的性質、化学的性質、電気的性質、汎用性などを考慮して好適である。

[0029] ビスフェノール化合物としては、フェノールとホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、アセトフェノン、シクロヘキサノン、ベンゾフェノン等のアルデヒド類もしくはケトン類との反応の他、ジヒドロキシフェニルスルフィドの過酸による酸化、ハイドロキノン同士のエーテル化反応等により得られるものがあげられる。

[0030] また、該水酸基含有エポキシ樹脂としては、2, 6-ジハロフェノールなどのハロゲン化フェノールから誘導されたハロゲン化ビスフェノール型エポキシ樹脂、リン化合物を化学反応させたリン変性ビスフェノール型エポキシ樹脂など、難燃性に特徴があるも

のを使用することもできる。ビスフェノール型以外のエポキシ樹脂としては、例えば上記ビスフェノール型エポキシ樹脂を水添して得られる脂環式エポキシ樹脂の他、下記のような公知の水酸基含有エポキシ樹脂中のエポキシ基の一部に、酸、アミン、フェノール類を反応させて当該エポキシ基を開環してなる水酸基含有エポキシ樹脂が挙げられる。公知の水酸基含有エポキシ樹脂としては、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂にハロエポキシドを反応させて得られるノボラック型エポキシ樹脂；フタル酸、ダイマー酸などの多塩基酸類およびエピクロロヒドリンを反応させて得られるグリシジルエステル型エポキシ樹脂；ジアミノジフェニルメタン、イソシアヌル酸などのポリアミン類とエピクロロヒドリンとを反応させて得られるグリシジルアミン型エポキシ樹脂；オレフィン結合を過酢酸などの過酸で酸化して得られる線状脂肪族エポキシ樹脂および脂環式エポキシ樹脂；ビフェノール類とエピクロロヒドリンとを反応させて得られるビフェニル型エポキシ樹脂などがあげられる。

[0031] 水酸基含有エポキシ樹脂において、該水酸基は、該エポキシ樹脂を構成する全ての分子に含まれている必要はなく、これら樹脂全体として水酸基が含まれていればよい。上記のような水酸基含有エポキシ樹脂のなかでも、汎用性を考えるとビスフェノール型エポキシ樹脂が好ましく、特に、ビスフェノール化合物としてビスフェノールAを用いたビスフェノールA型エポキシ樹脂が、低価格であり好ましい。

[0032] 好ましいビスフェノール型エポキシ樹脂としては、エポキシ当量が230g/eq〜1000g/eqのものであり、数平均分子量が460〜2000のものである。エポキシ当量が230g/eq未満である場合は、加水分解性シラン化合物及び／又はその縮合物と反応する当該エポキシ樹脂中の水酸基が少なくなるので、得られる加水分解性シリル基含有シラン変性エポキシ樹脂中の水酸基を有さないエポキシ化合物の割合が増加し、エポキシ樹脂−シリカハイブリッド硬化物の熱膨張率が高くなり好ましくない。一方、エポキシ当量が1000g/eqを超える場合は、ビスフェノール型エポキシ樹脂中の水酸基が多くなり、加水分解性シラン化合物及び／又はその縮合物との反応によってゲル化を招く傾向にあるため好ましくない。

[0033] 加水分解性シラン化合物及びその縮合物

加水分解性シラン化合物は、加水分解性シラン基を含有する化合物である。該加

水分解性シラン基には、加水分解性基(炭素数1〜3程度の低級アルコキシ基、アシル基、アセトキシ基、ブタノキシム基等)が珪素原子に直接結合した基、ヒドロキシシリル基等が包含される。

[0034] 加水分解性シラン化合物としては、4官能珪素構造単位を有する化合物、3官能珪素構造単位を有する化合物、2官能珪素構造単位を有する化合物が挙げられる。

[0035] 4官能珪素構造単位を有する化合物としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、テトラアセトキシシラン等が挙げられる。また、該化合物の縮合物も使用することができる。縮合物の縮合度は、2〜400が好ましく、3〜300がより好ましい。

[0036] 3官能珪素構造単位を有する化合物としては、例えば、トリメトキシメチルシラン、トリメトキシエチルシラン、トリメトキシプロピルシラン、トリメトキシブチルシラン、トリメトキシフェニルシラン、トリエトキシメチルシラン、トリエトキシエチルシラン、トリエトキシブチルシラン、トリエトキシフェニルシラン、トリプロポキシメチルシラン、トリプロポキシプロピルシラン、トリプロポキシフェニルシラン、トリブトキシフェニルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス(メトキシエトキシ)シラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、2-スチリルエチルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。また、該化合物の縮合物も使用することができる。縮合物の縮合度は、2〜400が好ましく、3〜300がより好ましい。

[0037] 2官能珪素構造単位を有する化合物としては、例えば、メキシトリメチルシラン、メキシトリエチルシラン、メキシメチルジエチルシラン、エトキシトリメチルシラン、エトキシトリエチルシラン、エトキシトリフェニルシラン、プロポキシトリメチルシラン、プロポキシトリプロピルシラン、ブトキシトリブチルシラン、フェノキシトリフェニルシラン等のモノアルコキシシラン;ジメトキシジメチルシラン、ジメトキシジエチルシラン、ジメトキシジフェニルシラン、ジエトキシジメチルシラン、ジエトキシジエチルシラン、ジエトキシジフェニルシラン、ジプロポキシジメチルシラン、ジプロポキシジエチルシラン、ジプロポキシジプロピルシラン、ジプロポキシジフェニルシラン、ジブトキシジメチルシラン、ジブトキシジエチルシラン、ジブトキシジブチルシラン、ジブトキシジフェニルシラン等のジア

ルコキシシランが挙げられる。また、該化合物の縮合物も使用することができる。縮合物の縮合度は、2〜400が好ましく、3〜300がより好ましい。

- [0038] 上記した4官能珪素構造単位を有する化合物(縮合物も含む)、3官能珪素構造単位を有する化合物(縮合物も含む)、2官能珪素構造単位を有する化合物(縮合物も含む)は、1種単独で使用しても2種以上を併用してもよい。
- [0039] 上記したシラン化合物において、テトラアルコキシシラン、アルキルトリアルコキシシラン、およびこれらの縮合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を用いるのが、縮合反応が速いので、好ましい。特に、メトキシシラン系の化合物は、加熱すれば、加水分解を経ずにシロキサン結合(Si-O-Si)を形成してシリカへと変化するため、縮合反応に水を加える必要が無い。また、残存する水により樹脂が白濁したり、硬化時の収縮により割れを生じるおそれがなく、取り扱い性がよい。
- [0040] 樹脂(A)は、前記水酸基含有エポキシ樹脂と、加水分解性シラン化合物及び／又はその縮合物とを、例えば、脱アルコール反応によりエステル化することにより製造する。水酸基含有エポキシ樹脂と加水分解性シラン化合物及び／又はその縮合物との使用割合は、特に制限されないが、(加水分解性シラン化合物及び／又はその縮合物のシリカ換算重量)／(水酸基含有エポキシ樹脂重量)(重量比)を、0.01〜1.2の範囲とするのが好ましい。ただし、加水分解性シラン基の当量／水酸基含有エポキシ樹脂の水酸基の当量(当量比)が、1付近(化学量論的に等量付近)であると、脱アルコール反応等の進行によって溶液の高粘度化やゲル化を招き易いため、水酸基含有エポキシ樹脂の水酸基の当量、または加水分解性シラン化合物及び／又はその縮合物のアルコキシ基の当量のいずれか一方が多くなるように、前記当量比を1未満または1を超えるように調整するのが好ましい。特に、前記当量比を、0.8未満または1.2以上に調整するのが好ましい。
- [0041] 樹脂(A)の製造は、たとえば、前記各成分を仕込み、加熱して生成するアルコールを留去しながらエステル交換反応を行なう。反応温度は50〜130℃程度、好ましくは70〜110℃であり、全反応時間は1〜15時間程度である。
- [0042] 上記のエステル交換反応に際しては、反応促進のために、公知のエステル交換触媒のうち、エポキシ環を開環しないものを使用することができる。このようなエステル交

換触媒としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、コバルト、ゲルマニウム、錫、鉛、アンチモン、砒素、セリウム、硼素、カドミウム、マンガンのような金属や、これらの酸化物、有機酸塩、ハロゲン化物、アルコキシド等があげられる。これらのなかでも、有機錫、有機酸錫が好ましく、ジブチル錫ジラウレートがより好ましい。

[0043] 上記反応は、溶剤中で行うこともできる。溶剤としては、水酸基含有エポキシ樹脂と加水分解性シラン化合物及び／又はその縮合物とを溶解する有機溶剤であれば、特に制限はない。このような有機溶剤としては、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトンなどの非プロトン性極性溶媒を用いるのが好ましい。

[0044] こうして得られた樹脂(A)は、水酸基含有エポキシ樹脂中の水酸基がシラン変性されたエポキシ樹脂を主成分とするが、該樹脂(A)中には未反応の水酸基含有エポキシ樹脂や加水分解性シラン化合物及び／又はその縮合物を含有していてもよい。なお、未反応の加水分解性シラン化合物及び／又はその縮合物は、加水分解、重縮合によりシリカとすることができる。

[0045] 樹脂(B)

樹脂(B)は、上記樹脂(A)の有するエポキシ基と反応しうる官能基を1分子中に平均1個以上有する樹脂であれば特に制限されず、例えば、エポキシ樹脂用硬化剤として使用されているものが挙げられる。

[0046] 具体的には、例えば、カルボキシル基含有ビニル系重合体、カルボキシル基含有ポリエステル系樹脂などのカルボン酸樹脂、アジピン酸、(無水)トリメリット酸等のポリカルボン酸化合物、ジシアンジアミド等のアミド化合物、アジピン酸ジヒドラジド等のカルボン酸ジヒドラジド化合物、イミダゾリン化合物、イミダゾール化合物、フェノール樹脂等のエポキシ用架橋剤が挙げられる。

[0047] 上記した中でも、カルボキシル基含有ビニル系重合体、カルボキシル基含有ポリエステル樹脂が好ましい。具体的には、カルボキシル基含有重合性単量体と必要に応じてその他の重合性単量体を共重合せしめて得られる、カルボキシル基を1分子中

に平均1個以上含有するものを使用できる。

- [0048] カルボキシル基含有重合性単量体は、1分子中にカルボキシル基と重合性不飽和結合とを有する化合物であり、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸などがあげられる。
- [0049] その他の重合性単量体は、カルボキシル基含有重合性単量体と共重合可能な、1分子中に重合性不飽和結合を有する化合物であり、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、アクリル酸デシル等の(メタ)アクリル酸の炭素原子数1〜24個のアルキル又はシクロアルキルエステル；スチレン、ビニルトルエン、プロピオン酸ビニル、 α -メチルスチレン、酢酸ビニル、(メタ)アクリロニトリル、ビニルプロピオネート、ビニルピバレート、ベオバモノマー(シェル化学社製品)等のビニル単量体；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸の炭素原子数1〜8個のヒドロキシアルキルエステルなどがあげられる。
- [0050] 上記アクリル樹脂又はビニル樹脂は、5000〜40000の範囲内の数平均分子量を有することができる。
- [0051] カルボキシル基含有ポリエステル樹脂としては、例えば、多価アルコールと多塩基酸とをエステル化反応させてなるポリエステル樹脂が挙げられる。
- [0052] 多価アルコールは1分子中に2個以上のアルコール性水酸基を有する化合物であり、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、2, 2-ジメチルプロパンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどがあげられる。多塩基酸は1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物であり、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、これらの無水物などがあげられる。さらに、これらの多価アルコールと多塩基酸とのエステル化反応において、必要に応じて、アルコール成分の一部として一価アルコール、酸成分の一部として安息香酸や α -ブチル安息香酸などの一塩基酸を使用することができる。また、ポリエステル樹脂には、ヒマシ油、桐

油、サフラワー油、大豆油、アマニ油、トール油、ヤシ油などの油成分又はそれらの脂肪酸で変性されたポリエステル樹脂も包含される。これらのポリエステル樹脂は、500～10000の範囲内の数平均分子量を有することができる。ポリエステル樹脂はカルボキシル基を1分子中に平均1個以上含有するものを使用できる。

[0053] 上記した樹脂(A)と樹脂(B)との配合割合は、両者の総合計量(樹脂固形分)基準で、樹脂(A)が好ましくは95～5重量%、より好ましくは80～50重量%であり、樹脂(B)が好ましくは5～95重量%、より好ましくは20～50重量%である。

[0054] 樹脂(A)が5重量%未満になると、耐熱性が劣り、95重量%を超えると、加工性、機械的性質などが劣る。

[0055] 本発明の光導波路形成用硬化性樹脂組成物には、樹脂(A)及び樹脂(B)の他に、樹脂(A)以外のエポキシ樹脂を必要に応じて配合することができる。具体的には、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂;オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂;フタル酸、ダイマー酸などの多塩基酸とエピクロロヒドリンとを反応させて得られるグリシジルエステル型エポキシ樹脂;ジアミノジフェニルメタン、イソシアヌル酸などのポリアミン類とエピクロロヒドリンとを反応させて得られるグリシジルアミン型エポキシ樹脂;オレフィン結合を過酢酸などの過酸で酸化して得られる線状脂肪族エポキシ樹脂および脂環式エポキシ樹脂などが挙げられる。

[0056] その他、必要に応じて、例えば、充填材、着色剤、レベリング剤、耐熱安定剤、変色防止剤、酸化防止剤、有機溶剤、離型剤、表面処理剤、難燃剤、粘度調節剤、可塑剤、抗菌剤、防黴剤、消泡剤、カップリング剤等を配合してもよい。

[0057] 本発明の光導波路形成用硬化性樹脂組成物は、上記した樹脂(A)及び樹脂(B)を水や有機溶剤などの溶媒に溶解もしくは分散を行って液体状態として使用することができる。有機溶剤としては、例えば、ケトン、エステル、エーテル、セロソルブ、芳香族炭化水素、アルコール、ハロゲン化炭化水素、ケトン系有機溶剤、芳香族系有機溶剤、脂肪族系有機溶剤、又はこれらの2種以上の混合有機溶剤が使用できる。

[0058] 本発明の光導波路形成用硬化性樹脂組成物を基材に塗布した後に、樹脂(A)中の加水分解性シリル基が加水分解反応及び縮合反応により高分子化しうる温度で第

1段加熱を行い、次いで樹脂(A)中のエポキシ基と樹脂(B)中の官能基とが反応する温度で第2段加熱をおこなって、光導波路を形成するのに適した樹脂硬化物を得ることができる。

[0059] 上記した第1段加熱の温度は、好ましくは60〜140℃、より好ましくは70〜140℃の範囲である。60℃未満では加水分解性シリル基による加水分解反応及び縮合反応が起こり難く、シリカ成分が生成し難くなるので、樹脂硬化物の耐熱性が劣る。140℃を超えると、加水分解と同時に樹脂(A)のエポキシ硬化反応が起こり、加水分解によって生じたメタノールなどが気泡となって残存するために、樹脂硬化物の耐熱性、透明性などが劣る。

[0060] 上記した第2段加熱の温度は、樹脂の種類、配合割合などによって変わるが、好ましくは140℃を超える温度である。140℃以下では、樹脂(A)と樹脂(B)との反応が起こり難くなる。

[0061] 本発明の光導波路形成用硬化性ドライフィルムは、本発明の光導波路形成用硬化性樹脂組成物によって形成されるフィルムである。本発明の光導波路形成用硬化性樹脂組成物をベースフィルム上に塗装又は印刷した後に溶媒を除去することにより、該ベースフィルム表面上に光導波路形成用硬化性ドライフィルムを形成した積層体を得ることができる。加熱及び／又は圧着により該積層体を基材に貼付けた後、ベースフィルムを剥離すれば、基材表面上に光導波路形成用硬化性ドライフィルムを積層することができるし、該積層体からベースフィルムを剥離した残りの光導波路形成用硬化性ドライフィルムを、加熱及び／又は圧着により基材に貼付けることもできる。

[0062] 該ベースフィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、アラミド、カプトン、ポリメチルペンテン、ポリエチレン、ポリプロピレン等のフィルムが使用できるが、ポリエチレンテレフタレートフィルムを使用することが、コストおよびドライフィルムの良好な特性を得る上で好ましい。ベースフィルムの膜厚は、1 μ m〜10mmであるのが好ましく、1 μ m〜1mmであるのがより好ましい。

[0063] ベースフィルム上に光導波路形成用硬化性樹脂組成物を塗装又は印刷する方法としては、例えば、ローラー法、スプレー法、シルクスクリーン法などが挙げられる。ドライフィルムの膜厚は、製造される光導波路に応じて、適宜選択すればよいが、1 μ

m〜2mmであるのが好ましく、1 μ m〜1mmであるのがより好ましい。

- [0064] 本発明の光導波路形成用硬化性ドライフィルムの軟化温度は、0℃〜300℃であるのが好ましく、10℃〜250℃であるのがより好ましい。ドライフィルムの軟化温度が0℃未満では、粘着し易くなるので巻き取りなどの取扱いが困難となるおそれがある。また、一般的にドライフィルムを基材に貼付ける際にはドライフィルムを加熱して貼付けを行うが、この加熱によりドライフィルムが軟化してべとつきが生じるため、貼付作業が著しく困難となったり、貼付後に泡を生じたりするおそれがある。ドライフィルムの軟化温度が300℃を超えると、貼付が困難にあるおそれがある。また、光導波路を形成する際に、コア部及び下部クラッド層の表面に、このドライフィルム(上部クラッド層)を加熱及び／又は圧着により貼付けた場合、コア部の凸部と上部クラッド層との間に隙間を生じ、伝送特性が劣るおそれがある。

- [0065] 本明細書において、軟化温度は、熱機械分析装置を用いて厚さ1mmのシートの熱変形挙動により測定した値である。即ち、シート上に石英製針をのせ、荷重49gをかけ、5℃／分で昇温していき、針が0.635mm侵入した温度を軟化温度とした。熱機械分析装置としては、例えば、デュポン社より市販されている装置を使用できる。

- [0066] 本発明の光導波路形成用硬化性ドライフィルムを基材に貼付した後に、樹脂(A)中の加水分解性シリル基が加水分解反応及び縮合反応により高分子化しうる温度で第1段加熱(例えば、上記した温度)を行い、次いで樹脂(A)中のエポキシ基と樹脂(B)中の官能基とが反応しうる温度で第2段加熱(例えば、上記した温度)をおこなって、光導波路を形成するのに適した樹脂硬化物を得ることができる。

- [0067] 本発明の光導波路は、下部クラッド層(I)、コア部(II)及び上部クラッド層(III)で構成される光導波路であって、これらの構成要素のうちの少なくとも1つが上記した光導波路形成用硬化性樹脂組成物又は光導波路形成用硬化性ドライフィルムで形成されたものである。

- [0068] 本発明の光導波路においては、下部クラッド層(I)、コア部(II)及び上部クラッド層(III)の全てを、本発明の光導波路形成用硬化性樹脂組成物で形成することも、また、全てを本発明の光導波路形成用硬化性ドライフィルムで形成することもできる。また、本発明の光導波路形成用硬化性樹脂組成物と光導波路形成用硬化性ドライフィルム

ムを組合わせて形成することもできる。更に、公知の光導波路形成用の組成物やドライフィルムを一部組合わせて形成することもできる。

[0069] 以下、下部クラッド層(I)、コア部(II)、上部クラッド層(III)について説明する。

[0070] 下部クラッド層(I)

下部クラッド層(I)は、例えば、熱可塑性樹脂、硬化性樹脂などの樹脂を含む公知の組成物によって形成されてもよいが、特に本発明の光導波路形成用硬化性樹脂組成物又は光導波路形成用硬化性ドライフィルムを用いて形成することが好ましい。

[0071] 熱可塑性樹脂としては、例えば、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、シリコン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、シロキサン系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、オキセタン系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリフェニルサルファイド系樹脂、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリサルホン系樹脂、ポリエーテルケトン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート系樹脂、フェノールノボラック系樹脂、エチレンービニルアルコール共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリブチレンテレフタレート系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリエーテルニトリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、オレフィン・マレイミド共重合体、アラミド系樹脂、液晶ポリマー、ポリエーテルケトン系樹脂、シアナート系樹脂などが挙げられる。

[0072] 硬化性樹脂としては、熱硬化性樹脂、常温硬化性樹脂、活性エネルギー線硬化性樹脂などが挙げられる。

[0073] 熱硬化性樹脂としては、本発明の樹脂組成物以外の公知のもの、例えば、熱反応性官能基を有する基体樹脂と、該官能基と反応する官能基を有する硬化剤とを併用することができる。また、N-メチロール基、N-アルコキシメチロール基などを有する自己架橋性樹脂等を使用することができる。

[0074] 熱反応性官能基とこれと反応する官能基の組合わせとしては、例えば、カルボキシル基とエポキシ基(オキシラン基)、カルボン酸無水物とエポキシ基(オキシラン基)、アミノ基とエポキシ基(オキシラン基)、カルボキシル基と水酸基、カルボン酸無水物と水酸基、ブロック化イソシアネート基と水酸基、イソシアネート基とアミノ基などが挙げられる。

- [0075] 常温硬化性樹脂としては、例えば、酸化硬化性不飽和樹脂、イソシアネート硬化性樹脂などが挙げられる。
- [0076] 活性エネルギー線硬化性樹脂としては、分子中に2個以上の開環重合可能な官能基含有化合物を必須成分とし、必要に応じて活性エネルギー線重合開始剤を併用するもの；重合性不飽和化合物、不飽和樹脂等が必要に応じて活性エネルギー線重合開始剤を併用するもの等を使用することが特に好ましい。また、活性エネルギー線硬化性樹脂として、後記するネガ型感活性エネルギー線性樹脂組成物で用いるものと同じものが使用できる。活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を硬化する場合には、被膜全面に活性エネルギー線を照射する。
- [0077] 上記公知の樹脂組成物又は本発明の樹脂組成物を有機溶剤や水などの溶媒に溶解もしくは分散した液体を、光導波路用基材上に塗装、印刷を行い、次いで溶媒を除去することにより、下部クラッド層(I)を形成することができる。また、溶媒を除去後、又は溶媒を除去すると同時に、必要に応じて活性エネルギー線照射又は加熱により、塗膜の硬化又は乾燥を行うことができる。
- [0078] また、上記公知の樹脂組成物又は本発明の樹脂組成物を有機溶剤や水などの溶媒に溶解もしくは分散した液体を、ベースフィルム上に塗装、印刷を行い、次いで溶媒を除去することにより、ベースフィルム表面にドライフィルム層を形成させることができる。次いで、ベースフィルムを剥離し、ドライフィルムを光導波路用基材に加熱及び／又は圧着により貼付けて下部クラッド層(I)を形成することができる。また、ベースフィルム表面にドライフィルム層が形成された積層フィルムを、光導波路用基材に加熱及び／又は圧着により貼付け、次いでベースフィルムを剥離して、光導波路用基材表面に下部クラッド層(I)を形成することもできる。
- [0079] ドライフィルム層は、光導波路用基材表面に貼付けられた後、必要に応じて、活性エネルギー線照射、加熱等により、硬化を行って、下部クラッド層(I)を形成することができる。
- [0080] 下部クラッド層(I)を形成する方法として、特にドライフィルムを使用して形成することが、環境保全、安全性、作業性などの点から好ましい。
- [0081] また、下部クラッド層(I)として、本発明の光導波路形成用硬化性樹脂組成物又は

本発明の光導波路形成用硬化性ドライフィルムを硬化させたものが、耐久性、耐熱性、加工性、光伝送特性の点から好ましい。

[0082] コア部(II)

コア部(II)は、下部クラッド層(I)の表面の一部に形成される。

[0083] コア部(II)の形成には、熱可塑性樹脂組成物、ネガ型感活性エネルギー線性樹脂組成物、ポジ型感活性エネルギー線性樹脂組成物などの公知の樹脂組成物を使用できる。ネガ型感活性エネルギー線性樹脂組成物、ポジ型感活性エネルギー線性樹脂組成物を使用することが好ましい。熱可塑性樹脂組成物としては、前記下部クラッド層を形成するものと同様のものが挙げられる。

[0084] また、本発明の光導波路形成用硬化性樹脂組成物又は本発明の光導波路形成用硬化性ドライフィルムを用いてコア部を形成することもできる。

[0085] ネガ型感活性エネルギー線性樹脂組成物は、該組成物から形成される被膜が、紫外線、可視光線、熱線等のエネルギー線が照射されて硬化することにより、現像液に不溶性となり、それによりコア部を形成することができるものであり、公知のものを特に制限なしに使用することができる。具体的には、例えば、分子中に2個以上の開環重合可能な官能基を含有する化合物を必須成分とし、必要に応じて活性エネルギー線重合開始剤を含有する水性又は有機溶剤型組成物；重合性不飽和化合物、不飽和樹脂等及び必要に応じて活性エネルギー線重合開始剤を含有する水性又は有機溶剤型組成物を使用することが特に好ましい。

[0086] ポジ型感活性エネルギー線性樹脂組成物としては、該組成物から形成される被膜が、紫外線、可視光線、熱線等のエネルギー線が照射された被膜個所が分解して、現像液に対する溶解性が変化することにより、コア部を形成できる水性又は有機溶剤型組成物であれば、公知のものを特に制限なしに使用することができる。

[0087] ポジ型感エネルギー線性樹脂組成物としては、例えば、イオン形成基を有するアクリル樹脂等の基体樹脂にキノンジアジドスルホン酸類をスルホン酸エステル結合を介して結合させた樹脂を主成分とする組成物が挙げられる。かかる組成物は、特開昭61-206293号公報、特開平7-133449号公報等に記載されている。この組成物は、照射光によりキノンジアジド基が光分解し、ケテンを経由してインデンカルボン酸を形成

する反応を利用したナフトキノンジアジド感光系組成物である。

- [0088] また、ポジ型感エネルギー線性樹脂組成物として、例えば、加熱によりアルカリ性現像液及び酸性現像液に対して不溶性の架橋被膜を形成した後、光線照射により酸基を発生する光酸発生剤により、架橋構造が切断されて照射部がアルカリ性現像液又は酸性現像液に対して可溶性となるメカニズムを利用したポジ型感光性組成物が挙げられる。かかる組成物は、特開平6-295064号公報、特開平6-308733号公報、特開平6-313134号公報、特開平6-313135号公報、特開平6-313136号公報、特開平7-146552号公報等に記載されている。
- [0089] 光酸発生剤は、露光により酸を発生する化合物であり、この発生した酸を触媒として、樹脂を分解させるものであり、従来から公知のものを使用することができる。
- [0090] ポジ型感熱性樹脂組成物としては、公知のもの、例えば、感熱用樹脂、エーテル結合含有オレフィン性不飽和化合物及び熱酸発生剤を含有してなる樹脂組成物が使用できる。かかる組成物としては、例えば、特開平12-187326号公報に記載のものが挙げられる。
- [0091] 上記樹脂組成物を使用してコア部(II)を形成するには、該組成物を有機溶剤、水などの溶媒に溶解もしくは分散した液体を、下部クラッド層(I)表面に、塗装、印刷を行い、溶媒を除去して組成物被膜を形成する。次いで、コア部パターンを形成するように、被膜上に活性エネルギー線照射を行い、次いで、ネガ型活性エネルギー線樹脂組成物を使用した場合には、非照射部分を、一方、ポジ型活性エネルギー線樹脂組成物を使用した場合には、照射部分を、現像により除去することにより、コア部(II)を形成することができる。
- [0092] また、上記樹脂組成物を有機溶剤、水などの溶媒に溶解もしくは分散した液体を、ベースフィルムに塗装、印刷を行い、次いで溶媒を除去することにより、ベースフィルム表面にドライフィルム層を形成させる。次いで、ベースフィルムを剥離し、ドライフィルムを、下部クラッド層(I)上に、加熱及び／又は圧着により貼付けて、組成物被膜を形成できる。また、ベースフィルム表面にドライフィルム層が形成された積層フィルムを、下部クラッド層(I)上に加熱及び／又は圧着により貼付け、次いでベースフィルムを剥離して下部クラッド層(I)上に、組成物被膜を形成することもできる。

- [0093] 次いで、組成物被膜の表面にコア部パターンが形成されるように活性エネルギー線照射を行い、ネガ型活性エネルギー線樹脂組成物を使用した場合には、非照射部分を、一方、ポジ型活性エネルギー線樹脂組成物を使用した場合には、照射部分を、現像により除去することにより、コア部(II)を形成することができる。
- [0094] 上部クラッド層(III)
上部クラッド層(III)は、下部クラッド層(I)及びコア部(II)の表面に、硬化性樹脂組成物又はドライフィルムを用いて形成させる。
- [0095] 上部クラッド層(III)は、例えば、熱可塑性樹脂、硬化性樹脂などの樹脂を含む公知の組成物によって形成されてもよいが、特に本発明の光導波路形成用硬化性樹脂組成物又は本発明の光導波路形成用硬化性ドライフィルムを用いて形成することが好ましい。
- [0096] 上部クラッド層(III)を形成する樹脂組成物又はドライフィルムとしては、下部クラッド層(I)に記載したものと同一ものが挙げられる。
- [0097] 上部クラッド層(III)をドライフィルムを用いて形成するには、次のようにする。すなわち、上記公知の樹脂組成物又は本発明の樹脂組成物を有機溶剤や水などの溶媒に溶解もしくは分散した液体を、ベースフィルム上に塗装、印刷を行い、次いで溶媒を除去することにより、ベースフィルム表面にドライフィルム層を形成させる。次いで、ベースフィルムを剥離し、ドライフィルムを、下部クラッド層(I)及びコア部(II)の表面に加熱及び／又は圧着により貼付けて上部クラッド層(III)を形成する。また、ベースフィルム表面にドライフィルム層が形成された積層フィルムを、下部クラッド層(I)及びコア部(II)の表面に加熱及び／又は圧着により貼付け、次いでベースフィルムを剥離して、上部クラッド層(III)を形成することもできる。
- [0098] 形成された上部クラッド層(III)は、必要に応じて、更に、活性エネルギー線照射、加熱等により、硬化又は乾燥を行ってもよい。
- [0099] 上部クラッド層(III)は、下部クラッド層(I)及びコア部(II)の表面に貼付けられる前のドライフィルムとして、軟化温度が0℃～300℃であるのが好ましく、10℃～250℃であるのがより好ましい。ドライフィルムの軟化温度が上記範囲を下回ると、ドライフィルムを貼付ける際の加熱により、ドライフィルムが軟化し、べつつくため、貼付作業が

著しく困難となったり、貼付後に泡を生じたりするおそれがある。一方、上記範囲を超えると、ドライフィルムの貼付が困難となるおそれがある。

[0100] また、上部クラッド層(III)を形成するドライフィルムの軟化温度は、コア部(II)の軟化温度よりも低いことが好ましく、特に10℃以上低いことが好ましい。

[0101] ドライフィルムを調製するためのベースフィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、アラミド、カプトン、ポリメチルペンテン、ポリエチレン、ポリプロピレン等のフィルムを使用できる。ポリエチレンテレフタレートフィルムを使用することが、コストおよびドライフィルムの良好な特性を得る上で好ましい。ベースフィルムの膜厚は、1μm〜10mmであるのが好ましく、1μm〜1mmであるのがより好ましい。

[0102] 本発明の光導波路において、下部クラッド層(I)及び上部クラッド層(III)のより屈折率の高い層とコア部(II)との比屈折率差が0.1%以上であることが好ましい。

[0103] ここで、本明細書において、比屈折率差は、下記式(1)により、定義される。

[0104] 比屈折率差(%) = $[(n_1 - n_2) / n_2] \times 100$ (1)

式中、 n_1 はコア部(II)の屈折率であり、 n_2 は下部クラッド層(I)及び上部クラッド層(III)のより屈折率の高い層の屈折率である。これらの屈折率は、アッペ屈折率計を用いて、波長850nmの光で測定した値である。

[0105] 上記比屈折率差とするためには、コア部(II)の屈折率は、下部クラッド層(I)及び上部クラッド層(III)のいずれの屈折率よりも大きいことが必要である。

[0106] 本発明の光導波路においては、通常、波長400〜1,700nmの光に対して、コア部(II)の屈折率を1.420〜1.650の範囲内の値とするとともに、下部クラッド層(I)及び上部クラッド層(III)の屈折率をそれぞれ1.400〜1.648の範囲内の値とすることが好ましい。屈折率の調整は、使用する樹脂、添加剤及びこれらの配合量等を適宜選択することにより調整できる。

[0107] 本発明の光導波路において、下部クラッド層(I)、上部クラッド層(III)、及びコア部(II)の厚さは、それぞれ特に制限されるものではないが、例えば、下部クラッド層(I)の厚さを1〜200μm、コア部(II)の厚さを1〜200μm、上部クラッド層(III)の厚さを1〜200μmとすることが好ましい。また、コア部(II)の幅についても特に限定されるものではないが、例えば、1〜200μmとすることが好ましい。

[0108] 光導波路の製造方法

本発明の光導波路の製造方法においては、例えば、光導波路用基材上に、下部クラッド層(I)を形成し、次いで該下部クラッド層(I)表面にコア部(II)を形成した後、該下部クラッド層(I)及び該コア部(II)の表面に、ドライフィルムを加熱及び／又は圧着により貼付け、上部クラッド層(III)を形成する。

[0109] 上記基材としては、例えば、シリコン基板、石英基板、ポリイミド基板、PET基板、液晶ポリマー基板、銅箔、銅張り積層板、回路形成済み基板等を挙げることができる。

[0110] 上部クラッド層(III)を形成する場合、コア部(II)及び下部クラッド層(I)の表面と、ベースフィルム上のドライフィルムとが面接するように重ね、該ドライフィルムの軟化温度よりも10℃以上高い温度で、常圧熱ロール圧着法、真空熱ロール圧着法、真空熱プレス圧着法等の圧着手法により、適当な熱と圧力をベースフィルム表面に加え、そしてベースフィルムをドライフィルムから剥離して、ドライフィルムをコア部(II)及び下部クラッド層(I)に転写することにより、コア部(II)及び下部クラッド層(I)の表面に上部クラッド層を形成することができる。

[0111] 形成された上部クラッド層(III)は、硬化性樹脂組成物を使用した場合には、加熱又は活性エネルギー線照射にて、硬化させるのが好ましい。

[0112] また、本発明の光導波路形成用硬化性樹脂組成物を使用した場合には、上記第1段加熱及び第2段加熱により硬化させることができる。第1段加熱により、加水分解性シラン化合物による高分子化物(有機溶剤に不溶性のゲル)が樹脂(A)成分と化学結合し、ゾルーゲル状態として存在する。次いで、第2段加熱により、樹脂(A)中のエポキシ基と樹脂(B)中の官能基とが反応して樹脂硬化物が得られる。

[0113] 本明細書において、活性エネルギー線としては、可視光、紫外線、赤外線、X線、 α 線、 β 線、 γ 線等を用いることができる。照射装置としては、例えば、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、エキシマランプ等を用いることが好ましい。照射量は、特に制限されるものではない。波長200～440nm、照度1～500mW/cm²の紫外線を、照射量が10～5,000mJ/cm²となるように照射して、露光することが好ましい。

発明の効果

- [0114] 本発明によれば、下記のような格別顕著な効果が得られる。
- [0115] 本発明の光導波路形成用硬化性樹脂組成物又は光導波路形成用硬化性ドライフィルムを使用することにより、耐熱性、機械的強度、透明性に優れ、低熱膨張、低伝送損失などの特性を備えた光導波路が形成できる。
- [0116] 本発明の光導波路形成用硬化性樹脂組成物に含まれる加水分解性シリル基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)が、水酸基含有エポキシ樹脂と加水分解性シラン化合物及び／又はその縮合物との反応物である場合には、更に、耐熱性、機械的強度、透明性に優れ、低熱膨張、低伝送損失が顕著である。
- [0117] 本発明の光導波路形成用硬化性樹脂組成物に含まれる樹脂(B)が、カルボキシル基含有樹脂である場合には、上記樹脂(A)中のエポキシ基との反応により、更に架橋を行い、耐熱性、機械的強度に優れ、低熱膨張が顕著な光導波路が形成できる。
- [0118] 本発明の光導波路に使用される樹脂硬化物を得る際には、加水分解性シリル基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)中の加水分解性シリル基が加水分解反応及び縮合反応により高分子化しうる温度で第1段加熱を行い、次いで樹脂(A)中のエポキシ基と樹脂(B)中の官能基とが反応しうる温度で第2段加熱を行うので、架橋密度の高い高分子材料が形成でき、耐熱性、機械的強度に優れ、低熱膨張が顕著な光導波路が得られる。
- [0119] コア部及び下部クラッド層の表面に、本発明の光導波路形成用硬化性ドライフィルムを加熱及び／又は圧着により貼付ける場合には、コア部の凸部と該ドライフィルムで形成される上部クラッド層との間に隙間を生じることがなく、得られた光導波路の伝送特性が優れる。更に、該ドライフィルムの軟化温度を0℃～300℃とすることにより、上記した効果が更に向上する。
- [0120] 本発明の光導波路形成用硬化性樹脂組成物又は光導波路形成用硬化性ドライフィルムを使用すれば、下部クラッド層(I)及び上部クラッド層(III)のより屈折率の高い層とコア部(II)との比屈折率差を0.1%以上に調整することは容易である。また、比屈折率差を0.1%以上にすることにより、光伝送損失が少なくなる。
- [0121] 本発明の光導波路は、光集積回路、光変調器、光スイッチ、光コネクタ、光分岐

結合、薄膜デバイス等の光デバイスと光ファイバーとの結合などに好ましく使用できる。

発明を実施するための最良の形態

[0122] 以下、製造例、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。

[0123] 製造例1 シラン変性エポキシ樹脂(A-1)の製造

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量475g/eq、東都化成社製、商品名「エポトートYD-011」)850gおよびジメチルホルムアミド850gを混合し、90℃で溶解した。更に、テトラメトキシシラン縮合物(多摩化学(株)製、商品名「メチルシリケート51」)419.4g及び触媒としてジブチル錫ジラウレート2gを加え、90℃で5時間反応させて、シラン変性エポキシ樹脂(A-1)を得た。仕込み時の(加水分解性メトキシシランのシリカ換算重量/エポキシ樹脂の重量)=0.25であり、(加水分解性メトキシシランのメトキシ基の当量/エポキシ樹脂の水酸基の当量)=4.6であった。

[0124] 製造例2 シラン変性エポキシ樹脂(A-2)の製造

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量475g/eq、東都化成社製、商品名「エポトートYD-011」)800gおよびジメチルホルムアミド800gを混合し、90℃で溶解した。更に、テトラメトキシシラン縮合物(多摩化学(株)製、商品名「メチルシリケート51」)523.5g及び触媒としてジブチル錫ジラウレート2gを加え、90℃で5時間反応させて、シラン変性エポキシ樹脂(A-2)を得た。仕込み時の(加水分解性メトキシシランのシリカ換算重量/エポキシ樹脂の重量)=0.33であり、(加水分解性メトキシシランのメトキシ基の当量/エポキシ樹脂の水酸基の当量)=6.1であった。

[0125] 製造例3 ポリカルボン酸樹脂(B-1)の製造

アクリル酸72g、メチルメタクリレート518g及びエチルメタクリレート418gを、トルエン溶媒中でアゾビスバレロニトリル開始剤の存在下でラジカル重合して、平均分子量5000のポリカルボン酸樹脂(B-1)を得た。

[0126] 製造例4 光導波路形成用硬化性樹脂組成物(C-1)の製造

シラン変性エポキシ樹脂(A-1)500g(固形分)及びポリカルボン酸樹脂(B-1)500g(固形分)を配合して、光導波路形成用硬化性樹脂組成物(C-1)を得た。

[0127] 製造例5 光導波路形成用硬化性樹脂組成物(C-2)の製造

シラン変性エポキシ樹脂(A-2)500g(固形分)及びポリカルボン酸樹脂(B-1)500g(固形分)を配合して、光導波路形成用硬化性樹脂組成物(C-2)を得た。

[0128] 製造例6 光導波路形成用硬化性ドライフィルム(C-3)の製造

光導波路形成用硬化性樹脂組成物(C-1)を、ポリエチレンテレフタレートフィルム(膜厚25 μ m)上に、ナイフエッジコーターで塗布した後、80℃で30分乾燥して、光導波路形成用硬化性ドライフィルム(C-3)を得た。

[0129] 製造例7 光導波路形成用硬化性ドライフィルム(C-4)の製造

光導波路形成用硬化性樹脂組成物(C-2)を、ポリエチレンテレフタレートフィルム(膜厚25 μ m)上に、ナイフエッジコーターで塗布した後、80℃で30分乾燥して、光導波路形成用硬化性ドライフィルム(C-4)を得た。

[0130] 製造例8 光導波路形成用硬化性ドライフィルム(C-5)の製造

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量475g/eq、東都化成社製、商品名「エポトートYD-011」)750g(固形分)及びポリカルボン酸樹脂(B-1)250g(固形分)を配合して、光導波路形成用硬化性樹脂組成物を得た。次いで、この光導波路形成用硬化性樹脂組成物を、ポリエチレンテレフタレートフィルム(膜厚25 μ m)上に、ナイフエッジコーターで塗布した後、80℃で30分乾燥して、比較用の光導波路形成用硬化性ドライフィルム(C-5)を得た。

[0131] 製造例9 光硬化性樹脂組成物(D-1)の製造

メチルエチルケトン溶媒に、ジメチロールブタン酸39.8g、ネオペンチルグリコール13.5g、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート46.7g、及び反応触媒としてジブチルスズジラウレート500ppmを添加し、75℃で12時間反応させて、カルボキシル基含有ウレタン化合物を得た。次いで、このカルボキシル基含有ウレタン化合物61.5g、アロニックス8100(東亜合成株式会社製、商品名)12.3g、トリメチロールプロパントリアクリレート6.1g、エピコートEP-828EL(ジャパンエポキシレジン株式会社製、商品名)19.5g、及びイルガキュア907(チバスペシャリティケミカルズ社製、商品名)0.6gを、メチルエチルケトン溶媒に添加・混合し、均一な溶液の光硬化性樹脂組成物(D-1)を得た。

[0132] 製造例10 光硬化性ドライフィルム(D-2)の製造

光硬化性樹脂組成物(D-1)を、ポリエチレンテレフタレートフィルム(膜厚 $25\mu\text{m}$)上に、ナイフエッジコーターで塗布した後、 80°C で30分乾燥して、光硬化性ドライフィルム(D-2)を得た。

[0133] 実施例1 光導波路の製造

(1)下部クラッド層の形成

光導波路形成用硬化性樹脂組成物(C-1)を、シリコン基板の表面上に、スピncコート法により塗布し、 150°C 、30分の条件で加熱して、厚さ $40\mu\text{m}$ の下部クラッド層を形成した。

[0134] (2)コア部の形成

次に、光硬化性樹脂組成物(D-1)を、上記下部クラッド層の上に、スピncコート法により塗布し、 80°C で30分間乾燥させた。次に、幅 $30\mu\text{m}$ のライン状パターンを有するフォトマスクを介して、波長 365nm 、照度 $10\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を100秒間照射して硬化させた。次に、紫外線照射した樹脂組成物層を有する基板を、1.8重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液からなる現像液中に浸漬して、樹脂組成物層の未露光部を溶解させた後、 150°C 、30分の条件でポストバークした。このようにして幅 $30\mu\text{m}$ のライン状パターンを有するコア部を形成した。

[0135] (3)上部クラッド層の形成

上記コア部及び下部クラッド層の上面に、光導波路形成用硬化性樹脂組成物(C-1)をスピncコート法により塗布し、 100°C で30分間乾燥させた。その後、 150°C で30分加熱して、厚さ $40\mu\text{m}$ の上部クラッド層を形成した。

[0136] 得られた光導波路について、気泡、収縮、外観及び耐熱性を、下記方法により評価した。その結果は、いずれもAであった。

[0137] 気泡:Aは硬化物中に気泡がないことを、Bは硬化物中に気泡が5つ未満存在することを、Cは硬化物中に気泡が5つ以上存在することを示す。

[0138] 収縮:Aは硬化物にクラックがないことを、Bは硬化物にクラックが存在することを、Cは硬化物に多数の割れがあることを示す。

[0139] 外観:Aは透明であることを、Bは曇りがあることを、Cは白化していることを示す。

[0140] 耐熱性:Aは 0°C 1時間、 100°C 1時間の熱サイクルを20回繰返してクラック、剥が

れなどの異常がないことを、Bは該熱サイクルを20回繰返してクラック、剥がれなどの異常が少し認められることを、Cは該熱サイクルを20回繰返してクラック、剥がれなどの異常が認められることを示す。

[0141] また、クラッド層及びコア部を形成した樹脂組成物から得たフィルムサンプルの屈折率を、アタゴ社製多波長アッベ屈折率計「DR-M4」に、波長850nmの干渉フィルターをセットして、23℃にて測定した。この各屈折率値を用いて、前記式(1)により、比屈折率差(%)を算出した。コア部とクラッド層との比屈折率差は0.1%以上であった。

[0142] 実施例2 光導波路の製造

(1)下部クラッド層の形成

光導波路形成用硬化性樹脂組成物(C-2)を、シリコン基板の表面上に、スピコート法により塗布し、150℃、30分の条件で加熱して、厚さ40 μ mの下部クラッド層を形成した。

[0143] (2)コア部の形成

次に、光硬化性樹脂組成物(D-1)を、上記下部クラッド層の上に、スピコート法により塗布し、80℃で30分間乾燥させた。次に、幅30 μ mのライン状パターンを有するフォトマスクを介して、波長365nm、照度10mW/cm²の紫外線を100秒間照射して硬化させた。次に、紫外線照射した樹脂組成物層を有する基板を、1.8%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液からなる現像液中に浸漬して、樹脂組成物層の未露光部を溶解させた後、150℃、30分の条件でポストバークした。このようにして幅30 μ mのライン状パターンを有するコア部を形成した。

[0144] (3)上部クラッド層の形成

上記コア部及び下部クラッド層の上面に、光導波路形成用硬化性樹脂組成物(C-2)をスピコート法により塗布し、100℃で30分間乾燥させた。その後、150℃で30分加熱して、厚さ40 μ mの上部クラッド層を形成した。

[0145] 得られた光導波路について、気泡、収縮、外観及び耐熱性を、上記方法により評価した。その結果は、いずれもAであった。

[0146] また、コア部とクラッド層との比屈折率差は0.1%以上であった。

[0147] 実施例3 光導波路の製造

(1)下部クラッド層の形成

光導波路形成用硬化性ドライフィルム(C-3)を、シリコン基板の表面上に、常圧熱ロール圧着法(温度:100℃)にて転写し、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離した後、150℃、30分の条件で加熱して、厚さ40 μ mの下部クラッド層を形成した。

[0148] (2)コア部の形成

次に、光硬化性ドライフィルム(D-2)を、上記下部クラッド層の上に、常圧熱ロール圧着法(温度:100℃)にて転写し、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離した。次に、幅30 μ mのライン状パターンを有するフォトマスクを介して、波長365nm、照度10mW/cm²の紫外線を100秒間照射して硬化させた。次に、紫外線照射した樹脂組成物層を有する基板を、1.8%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液からなる現像液中に浸漬して、樹脂組成物層の未露光部を溶解させた後、150℃、30分の条件で加熱した。このようにして幅30 μ mのライン状パターンを有するコア部を形成した。

[0149] (3)上部クラッド層の形成

上記コア部及び下部クラッド層の上面に、光導波路形成用硬化性ドライフィルム(C-3)を常圧熱ロール圧着法(温度:100℃)にて転写し、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離した後、150℃、30分の条件で加熱して、厚さ40 μ mの上部クラッド層を形成した。

[0150] 得られた光導波路について、気泡、収縮、外観及び耐熱性を、上記方法により評価した。その結果は、いずれもAであった。

[0151] また、コア部とクラッド層との比屈折率差は0.1%以上であった。

[0152] 実施例4 光導波路の製造

(1)下部クラッド層の形成

光導波路形成用硬化性ドライフィルム(C-4)を、シリコン基板の表面上に、常圧熱ロール圧着法(温度:100℃)にて転写し、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離した後、150℃、30分の条件で加熱して、厚さ40 μ mの下部クラッド層を形成した。

[0153] (2)コア部の形成

次に、光硬化性ドライフィルム(D-2)を、上記下部クラッド層の上に、常圧熱ロール圧着法(温度:100℃)にて転写し、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離した。次に、幅30 μm のライン状パターンを有するフォトマスクを介して、波長365nm、照度10mW/cm²の紫外線を100秒間照射して、硬化させた。次に、紫外線照射した樹脂組成物層を有する基板を、1.8%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液からなる現像液中に浸漬して、樹脂組成物層の未露光部を溶解させた後、150℃、30分の条件で加熱した。このようにして幅30 μm のライン状パターンを有するコア部を形成した。

[0154] (3)上部クラッド層の形成

上記コア部及び下部クラッド層の上面に、光導波路形成用硬化性ドライフィルム(C-4)を常圧熱ロール圧着法(温度:100℃)にて転写し、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離した後、150℃、30分の条件で加熱して、厚さ40 μm の上部クラッド層を形成した。

[0155] 得られた光導波路について、気泡、収縮、外観及び耐熱性を、上記方法により評価した。その結果は、いずれもAであった。

[0156] また、コア部とクラッド層との比屈折率差は0.1%以上であった。

[0157] 比較例1 光導波路の製造

(1)下部クラッド層の形成

光導波路形成用硬化性ドライフィルム(C-5)を、シリコン基板の表面上に、常圧熱ロール圧着法(温度:100℃)にて転写し、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離した後、150℃、30分の条件で加熱して、厚さ40 μm の下部クラッド層を形成した。

[0158] (2)コア部の形成

次に、光硬化性ドライフィルム(D-2)を、上記下部クラッド層の上に、常圧熱ロール圧着法(温度:100℃)にて転写し、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離した。次に、幅30 μm のライン状パターンを有するフォトマスクを介して、波長365nm、照度10mW/cm²の紫外線を100秒間照射して、硬化させた。次に、紫外線照射した樹脂組成物層を有する基板を、1.8%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液からなる現像液中に浸漬して、樹脂組成物の未露光部を溶解させた後、150℃、30分

の条件で加熱した。このようにして幅 $30\mu\text{m}$ のライン状パターンを有するコア部を形成した。

[0159] (3)上部クラッド層の形成

上記コア部及び下部クラッド層の上面に、光導波路形成用硬化性ドライフィルム(C-5)を常圧熱ロール圧着法(温度: 100°C)にて転写し、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離した後、 150°C 、30分の条件で加熱して、厚さ $40\mu\text{m}$ の上部クラッド層を形成した。

[0160] 得られた光導波路について、気泡、収縮、外観及び耐熱性を、上記方法により評価した。その結果は、気泡、収縮及び外観についてはAであったが、耐熱性についてはCであった。

請求の範囲

- [1] 1分子中に平均1個以上の加水分解性シリル基と平均1個以上のエポキシ基とを有する加水分解性シリル基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)、及びエポキシ基と反応しうる官能基を1分子中に平均1個以上有する樹脂(B)を含有してなる光導波路形成用硬化性樹脂組成物。
- [2] 加水分解性シリル基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)が、水酸基含有エポキシ樹脂と加水分解性シラン化合物及び／又はその縮合物との反応生成物である請求項1に記載の光導波路形成用硬化性樹脂組成物。
- [3] 樹脂(B)が、カルボキシル基含有樹脂である請求項1に記載の光導波路形成用硬化性樹脂組成物。
- [4] 請求項1に記載の光導波路形成用硬化性樹脂組成物を基材に塗布した後に、加水分解性シリル基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)中の加水分解性シリル基が加水分解反応及び縮合反応により高分子化しうる温度で第1段加熱を行い、次いで樹脂(A)中のエポキシ基と樹脂(B)中の官能基とが反応しうる温度で第2段加熱を行って得られることを特徴とする光導波路を形成するための樹脂硬化物。
- [5] 1分子中に平均1個以上の加水分解性シリル基と平均1個以上のエポキシ基とを有する加水分解性シリル基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)、及びエポキシ基と反応しうる官能基を1分子中に平均1個以上有する樹脂(B)を含有してなる光導波路形成用硬化性樹脂組成物によって形成される光導波路形成用硬化性ドライフィルム。
- [6] フィルムの軟化温度が0℃～300℃である請求項5に記載の光導波路形成用硬化性ドライフィルム。
- [7] 請求項5に記載の光導波路形成用硬化性ドライフィルムを基材に貼付した後に、加水分解性シリル基含有シラン変性エポキシ樹脂(A)中の加水分解性シリル基が加水分解反応及び縮合反応により高分子化しうる温度で第1段加熱を行い、次いで樹脂(A)中のエポキシ基と樹脂(B)中の官能基とが反応しうる温度で第2段加熱を行って得られることを特徴とする光導波路を形成するための樹脂硬化物。
- [8] 下部クラッド層(I)、コア部(II)及び上部クラッド層(III)で構成される光導波路であって、これらの構成要素のうちの少なくとも1つが請求項1に記載の光導波路形成用硬

化性樹脂組成物で形成されてなる光導波路。

- [9] 下部クラッド層 (I) 及び上部クラッド層 (III) のより屈折率の高い層とコア部 (II) との比屈折率差が0.1%以上である請求項8に記載の光導波路。
- [10] 下部クラッド層 (I)、コア部 (II) 及び上部クラッド層 (III) で構成される光導波路であつて、これらの構成要素のうちの少なくとも1つが請求項5に記載の光導波路形成用硬化性ドライフィルムで形成されてなる光導波路。
- [11] 下部クラッド層 (I) 及び上部クラッド層 (III) のより屈折率の高い層とコア部 (II) との比屈折率差が0.1%以上である請求項10に記載の光導波路。
- [12] 下部クラッド層 (I)、コア部 (II) 及び上部クラッド層 (III) で構成される光導波路であつて、これらの構成要素のうちの少なくとも1つが請求項4に記載の樹脂硬化物で形成されてなる光導波路。
- [13] 下部クラッド層 (I) 及び上部クラッド層 (III) のより屈折率の高い層とコア部 (II) との比屈折率差が0.1%以上である請求項12に記載の光導波路。
- [14] 下部クラッド層 (I)、コア部 (II) 及び上部クラッド層 (III) で構成される光導波路であつて、これらの構成要素のうちの少なくとも1つが請求項7に記載の樹脂硬化物で形成されてなる光導波路。
- [15] 下部クラッド層 (I) 及び上部クラッド層 (III) のより屈折率の高い層とコア部 (II) との比屈折率差が0.1%以上である請求項14に記載の光導波路。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003026

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ G02B6/12, C08G59/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ G02B6/12, C08G59/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JOIS (JSTPLUS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2004-10849 A (Asahi Denka Kogyo Kabushiki Kaisha), 15 January, 2004 (15.01.04), Claims 1, 2, 11; Par. Nos. [0021], [0031] (Family: none)	1, 3, 8, 9 2, 4-7, 10-15
X Y	JP 2001-506372 A (Corning Inc.), 15 May, 2001 (15.05.01), Full text; all drawings; particularly, page 20, line 13 to page 21, line 2 & WO 1998/026315 A1 & US 5991493 A1 & CN 1245563 A	1, 8, 9 2-7, 10-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 March, 2005 (17.03.05)

Date of mailing of the international search report
05 April, 2005 (05.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003026

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-124793 A (Nippon Telegraph And Telephone Corp.), 13 May, 1997 (13.05.97), Par. No. [0009] (Family: none)	2
Y	JP 2002-275445 A (Arakawa Chemical Industries, Ltd.), 25 September, 2002 (25.09.02), Par. Nos. [0036], [0045] (Family: none)	4-7, 10-15
Y	JP 2003-202437 A (JSR Corp.), 18 July, 2003 (18.07.03), Claims 1 to 7 (Family: none)	5-7, 10-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ G02B6/12, C08G59/18		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ G02B6/12, C08G59/18		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922-1996年		
日本国公開実用新案公報 1971-2005年		
日本国登録実用新案公報 1994-2005年		
日本国実用新案登録公報 1996-2005年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
JOIS(JSTPLUS)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2004-10849 A (旭電化工業株式会社) 2004.01.15 請求項1, 2, 11および段落21, 31 (ファミリーなし)	1, 3, 8, 9 2, 4-7, 10-15
X Y	JP 2001-506372 A (コーニング インコーポレイテッド) 2001.05.15 全文, 全図 (特に、第20頁第13行-第21頁第2行) & WO 1998/026315 A1 & US 5991493 A1 & CN 1245563 A	1, 8, 9 2-7, 10-15
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー		
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献		
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの		
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの		
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの		
「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 17.03.2005		国際調査報告の発送日 05.4.2005
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 高 芳徳 2K 3103 電話番号 03-3581-1101 内線 3253

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 9-124793 A (日本電信電話株式会社) 1997. 05. 13 段落9 (ファミリーなし)	2
Y	J P 2002-275445 A (荒川化学工業株式会社) 2002. 09. 25 段落36, 45 (ファミリーなし)	4-7, 10-15
Y	J P 2003-202437 A (ジェイエスアール株式会社) 2003. 07. 18 請求項1-7 (ファミリーなし)	5-7, 10-15